

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-335676

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

H01L 27/108  
H01L 21/8242  
C01G 25/00  
C30B 29/22  
H01B 3/00  
H01L 21/316  
H01L 27/04  
H01L 21/822  
H01L 27/10  
H01L 21/8247  
H01L 29/788  
H01L 29/792  
H01L 41/24

(21)Application number : 07-142757

(71)Applicant : ROHM CO LTD

(22)Date of filing : 09.06.1995

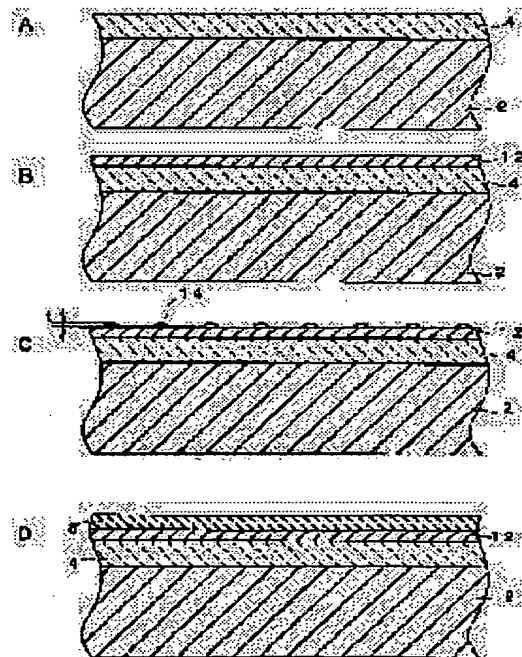
(72)Inventor : NAKAMURA TAKASHI

## (54) MANUFACTURE OF CRYSTALLINE THIN FILM OF COMPOSITE OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve surface morphology of a ferroelectric layer.

CONSTITUTION: A core 14 of titanium is formed on a lower electrode 12 of iridium by a sputtering method as shown in a figure. A PZT film 8 is formed on the lower electrode 12 and the core 14 by applying a sol-gel method. Since the core 14 of titanium is formed on the lower electrode 12 before the PZT film 8 is formed, the PZT film 8 is formed around the core 14 of titanium. Therefore, denseness of the PZT film 8 is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

02.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection] 2002-24666

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 24.12.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide characterized by having the crystalline thin film formation step which forms the crystalline thin film of said multiple oxide after forming the nucleation step which is the approach of generating the crystalline thin film of a multiple oxide, and forms the nucleus of the component element of said crystalline thin film, or the nucleus of the oxide of this component element on the lower electrode containing iridium at said some of lower electrodes, and said nucleus.

[Claim 2] It is the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide characterized by said lower electrode consisting of iridium in the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 1.

[Claim 3] It is the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide characterized by said lower electrode consisting of alloys of iridium and platinum in the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 1.

[Claim 4] It is the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide characterized by having the platinum layer by which said lower electrode was formed an iridium layer and on this iridium layer in the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 1.

[Claim 5] The component element of the nucleus formed at said nucleation step in the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of either claim 1 – claim 4 is the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide characterized by the oxide being an element with crystallization temperature lower than said multiple oxide among the elements which constitute said crystalline thin film.

[Claim 6] The nucleus formed at said nucleation step in the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of either claim 1 – claim 5 is the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide characterized by thickness being 1nm – 10nm.

[Claim 7] The manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide characterized by having the crystalline thin film formation step which forms the crystalline thin film of said multiple oxide after forming the nucleation step which is the approach of generating the crystalline thin film of a multiple oxide, and forms the nucleus of the component element of said crystalline thin film, or the nucleus of the oxide of this component element on a lower electrode at said some of lower electrodes, and said nucleus.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to an improvement of that surface morphology especially about the crystalline thin film of a multiple oxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, platinum is used as an electrode of the semiconductor device containing a ferroelectric layer. This is because the stacking tendency of the ferroelectric film can be collateralized to the 3rd which can bear the 2nd with 1st high conductivity at the elevated temperature in said ferroelectric layer formation process.

[0003] Security of a stacking tendency is explained briefly. Platinum has the property used as the orientation film, also when formed on the amorphous film. Therefore, even if it forms a lower electrode on the silicon oxide film 4 which is amorphous film and forms on it further at the PZT film 8, if this lower electrode is constituted from platinum, a ferroelectricity will not be spoiled in order to carry out orientation of the PZT film 8.

[0004] However, when platinum was formed on the polish recon layer, there was a problem of silicide-izing. In order to solve this problem, the artificer found out that the problem of said silicide-izing was solvable as electrode materials other than platinum, when iridium (Ir) was used.

[0005] The physical properties of platinum and iridium are hung up as compared with drawing 4. The resistivity of iridium is small satisfactory as an electrode material as compared with platinum so that clearly also from this table.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as a result of repeating much experiments, when iridium was used as a lower electrode, as compared with platinum, it became clear that the compactness of the ferroelectric film formed upwards is low. That is, the uniform ferroelectric film is not formed. Therefore, when this ferroelectric film was divided and a component was formed, a possibility that dispersion might arise was in a component comrade's property. This problem poses such an important problem that detailed-ization progresses.

[0007] This invention solves the above-mentioned trouble and aims at offering the crystalline thin film of the high multiple oxide of compactness.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 1, it is the approach of generating the crystalline thin film of a multiple oxide on the lower electrode containing iridium; and after forming the nucleation step which forms the nucleus of the component element of said crystalline thin film, or the nucleus of the oxide of this component element at said some of lower electrodes, and said nucleus, it is characterized by having the crystalline thin film formation step which forms the crystalline thin film of said multiple oxide.

[0009] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 2, it is characterized by said lower electrode consisting of iridium.

[0010] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 3, said lower electrode is characterized by consisting of alloys of iridium and platinum.

[0011] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 4, said lower electrode is characterized by having the platinum layer formed an iridium layer and on this iridium layer.

[0012] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 5, the

component element of the nucleus formed at said nucleation step is characterized by the oxide being an element with crystallization temperature lower than said multiple oxide among the elements which constitute said crystalline thin film.

[0013] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 6, the nucleus formed at said nucleation step is characterized by thickness being 1nm – 10nm.

[0014] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 7, it is the approach of generating the crystalline thin film of a multiple oxide on a lower electrode, and after forming the nucleation step which forms the nucleus of the component element of said crystalline thin film, or the nucleus of the oxide of this component element at said some of lower electrodes, and said nucleus, it is characterized by having the crystalline thin film formation step which forms the crystalline thin film of said multiple oxide.

[0015]

[Function and Effect(s) of the Invention] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 1, the nucleus of the component element of said crystalline thin film or the nucleus of the oxide of this component element is formed in said some of lower electrodes at said nucleation step. At said crystalline thin film formation step, this nucleus takes the lead and the crystalline thin film of said multiple oxide is formed. Thereby, the crystalline thin film of the high multiple oxide of compactness can be offered.

[0016] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 2, said lower electrode consists of iridium. Therefore, at said crystalline thin film formation step, even if oxidization iridium is formed in the front face of said lower electrode, this nucleus takes the lead and the crystalline thin film of said multiple oxide is formed. Thereby, the crystalline thin film of the high multiple oxide of compactness can be offered.

[0017] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 3, said lower electrode is the alloy of iridium and platinum. Therefore, at said crystalline thin film formation step, even if oxidization iridium is formed in the front face of said lower electrode, this nucleus takes the lead and the crystalline thin film of said multiple oxide is formed. Thereby, the crystalline thin film of the high multiple oxide of compactness can be offered.

[0018] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 4, said lower electrode has the platinum layer formed an iridium layer and on this iridium layer. Therefore, at said crystalline thin film formation step, even if oxidization iridium is formed in the front face of said lower electrode, this nucleus takes the lead and the crystalline thin film of said multiple oxide is formed. Thereby, the crystalline thin film of the high multiple oxide of compactness can be offered.

[0019] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 5, the oxide is an element with crystallization temperature lower than said multiple oxide among the elements with which the component element of the nucleus formed at said nucleation step constitutes said crystalline thin film. Therefore, the crystalline thin film of a multiple oxide is formed focusing on said nucleus in the phase where said crystalline thin film formation step is early. The crystalline thin film of a multiple oxide with compactness high thereby more can be offered.

[0020] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 6, the thickness of the nucleus formed at said nucleation step is 1nm – 10nm. Therefore, it cannot have a bad influence on the electrical property of said crystalline thin film, and the crystalline thin film of the high multiple oxide of compactness can be offered.

[0021] In the manufacture approach of the crystalline thin film of the multiple oxide of claim 7, the nucleus of the component element of said crystalline thin film or the nucleus of the oxide of this component element is formed in said some of lower electrodes at said nucleation step. At said crystalline thin film formation step, this nucleus takes the lead and the crystalline thin film of said multiple oxide is formed. Thereby, the crystalline thin film of the high multiple oxide of compactness can be offered on the lower electrode containing iridium.

[0022]

[Example] The production process of the semiconductor device which contains the ferroelectric layer by one example of this invention in drawing 1 is shown. Here, the case where a ferroelectric capacitor is manufactured is explained as an example as a semiconductor device containing a ferroelectric layer.

[0023] First, as shown in drawing 1 A, the front face of a silicon substrate 2 is oxidized thermally, and the silicon oxide layer 4 is formed. Here, thickness of the silicon oxide layer 4 was set to 600nm. Next, as shown in drawing 1 B, using iridium as a target, iridium is formed on the silicon oxide layer 4 by sputtering, and let this be the lower electrode 12. Here, the lower electrode 12 was formed in the thickness of 200nm.

[0024] Next, as shown in drawing 1 C, two or more nuclei 14 of titanium (Ti) were formed on the lower electrode 12. In this example, it generated by the RF magnetron sputtering method on condition that substrate heating nothing, an argon pressure [11mTorr], high frequency power [300W/4inchphi], and time amount [20 seconds]. Thereby, the nucleus 14 with a thickness of  $t=2\text{nm}$  was formed (refer to drawing 1 C).

[0025] Next, by the Sol-Gel (sol gel) method, the PZT film 8 which is ferroelectric film is formed so that this lower electrode 12 and nucleus 14 may be covered ( drawing 4 C ). As a start raw material,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $3\text{H}_2\text{O}$ , and the mixed solution of  $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$  and  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  were used. After applying and carrying out the spin coat of this mixed solution, it was made to dry at 150 degrees C, and temporary baking for 30 seconds was performed at 400 degrees C in the dried air ambient atmosphere. After repeating this 5 times, heat treatment of 700 degrees C or more was performed in the oxygen ambient atmosphere. This sinters, crystallizes and forms the PZT film 8. Thus, the thickness of the PZT film 8 was formed in 250nm. In addition, x was set to 0.52 in  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  here.

[0026] In addition, oxidization iridium is formed in the interface of a lower electrode and the PZT film 8 at the baking step of the PZT film 8.

[0027] On this PZT film 8, iridium is formed by sputtering, and it considers as the up electrode 15 ( drawing 2 ). Here, the up electrode 15 was formed in the thickness of 200nm. Thus, a ferroelectric capacitor is obtained.

[0028] Thus, before forming the PZT film 8, the nucleus 14 of titanium is formed on the lower electrode 12. Crystallization temperature of titanium is the lowest among the elements (Pb, Zr, Ti) which constitute the PZT film 8. Therefore, the PZT film is formed focusing on the nucleus 14 of this titanium in the phase where a PZT film formation step is early. Thereby, the compactness of the PZT film improves.

[0029] In addition, other elements which constitute not titanium but the PZT film 8 may be used as a nucleus. Furthermore, not the element itself that constitutes the PZT film 8 but the oxide ( $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ) may be used as a nucleus.

[0030] About improvement in compactness, the mimetic diagram of the surface morphology (organization) of the PZT film 8 when not forming a nucleus 14 is shown in drawing 3 . Thus, when not forming a nucleus 14, the compactness of the surface morphology of the PZT film 8 is low. Although this reason was not clear, titanium with crystal temperature low among the elements which exist in said mixed solution became a nucleus in irregular, and the artificer thought that it was for crystallization to advance. On the other hand, since crystallization of the PZT film progresses focusing on each nucleus 14 when a nucleus 14 is formed, the PZT film 8 with more high compactness is obtained.

[0031] In addition, in this example, it considered as the thickness of  $t=2\text{nm}$  of a nucleus 14. This is based on the following reasons. Since the PZT film is formed focusing on each nucleus 14, it is thought that the consistency of a nucleus 14 is high that such precise PZT film is formed. On the other hand, when a nuclear consistency is too high, titanium oxide remains in the interface after PZT film generation, and there is a possibility that the electrical property of the PZT film may worsen. For such a reason, as for the artificer, the consistency considered thickness t of a nucleus 14 that 1-10nm which is not too high is desirable still more desirable, are 1-3nm, and 2nm is the most desirable.

[0032] In addition, in this example, by the RF magnetron sputtering method, although the nucleus 14 was formed, what kind of approach may be used, for example, a CVD method, a sol gel process, vacuum deposition, etc. may be used. In addition, in the case of a sol gel process, the nucleus of desired thickness can be formed by adjusting concentration low.

[0033] In addition, as long as the lower electrode 12 is matter which is not limited to iridium but contains iridium, what kind of thing is sufficient as it, and it may be an iridium simple substance. Moreover, you may form with the alloy of platinum and iridium. Furthermore, the lower electrode 12 is constituted from two or more layers, and you may make it prepare an iridium layer or an oxidization iridium layer in the either. For example, it is good considering an iridium layer and an up layer as a platinum layer in a lower layer. Furthermore, you may make it other metal layers included in the middle.

[0034] In this example, the oxidization iridium layer is formed at the baking step of the PZT film 8. However, a lower electrode may be formed so that it may have an oxidization iridium layer. That is, since the barrier effectiveness works by including oxidization iridium in a lower electrode, about an oxidization iridium layer, whether it was generated at the back process or it was generated from the beginning do not have relation, and the ejection of the oxygen from the PZT film 8 can be prevented.

[0035] In addition, generating the PZT film 8 in ordinary temperature is also considered. In this case, iridium may not oxidize. In such a case, an oxidization iridium layer is not formed in a lower electrode.

[0036] In addition, generally the adhesion of iridium and silicon oxide is not so good. For this reason, an alloy layer peels partially and there is a possibility of degrading strong dielectric characteristics. Thus, what is necessary is just to prepare the junctional zone which improves both junction nature between the lower electrode 12 and the silicon oxide layer 4, when using iridium. What is necessary is to be also what kind of thing and just to use a titanium layer and a platinum layer (for example, 5nm) as a junctional zone.

[0037] In addition, in this example, although PZT which is a ferroelectric was used as a crystalline thin film of a multiple oxide, the matter in which ferroelectricities, such as other ferroelectrics 3, for example, PbTiO, barium titanate, a titanate-acid bismuth, and PLZT, are shown may be used.

[0038] Moreover, in the above-mentioned example, the case where the ferroelectric film was adopted as the crystalline thin film of a multiple oxide was explained. However, the high dielectric thin film (SrTiO<sub>3</sub>, TiO(Sr, Ba)<sub>3</sub> grade) which is not limited to this, but can apply to anythings if it is the crystalline thin film of a multiple oxide, for example, has a perovskite structure may be adopted. When it uses for a high dielectric film, and compactness improves, specific inductive capacity becomes high.

[0039] In the above-mentioned example, although the case where the ferroelectric film was formed on an iridium layer was explained, it is not limited to iridium, for example, other noble metals, such as a ruthenium (Ru), a rhenium (Re), palladium (Pd), and an osmium (Os), may be used. Moreover, these oxides may be adopted.

[0040] Furthermore, this invention can form the precise film similarly, when a lower electrode is formed with platinum.

[0041] In addition, although the above-mentioned example explained the ferroelectric capacitor as an example as a semiconductor device containing a ferroelectric layer, as long as it is the semiconductor device with which the ferroelectric layer is formed on the conductor layer, ferroelectric random-access memory etc. may be what kind of thing.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the production process of the ferroelectric capacitor by one example of this invention.

[Drawing 2] It is the important section sectional view of a ferroelectric capacitor.

[Drawing 3] It is drawing showing the surface morphology when not forming a nucleus 14.

[Drawing 4] It is drawing showing the physical-properties comparison of platinum and iridium.

[Description of Notations]

2 ... Silicon substrate

4 ... Silicon oxide layer

8 ... PZT film

12 ... Lower electrode

15 ... Up electrode

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-335676

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H01L 27/108

H01L 27/10

651

21/8242

C01G 25/00

C01G 25/00

7202-4G

C30B 29/22

Z

C30B 29/22

H01B 3/00

F

H01B 3/00

H01L 21/316

G

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平7-142757

(22) 出願日

平成7年(1995)6月9日

(71) 出願人 000116024

ローム株式会社

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地

(72) 発明者 中村 孝

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地  
ローム株式会社内

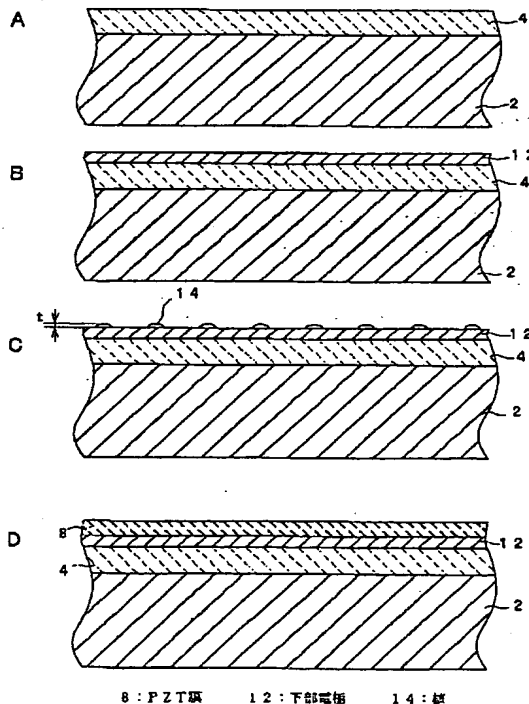
(74) 代理人 弁理士 古谷 栄男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 強誘電体層の表面モフォロジを改善する。

【構成】 図1Cに示すように、イリジウムの下部電極12の上に、スパッタ法によりチタンの核14を形成する。つぎに、図1Dに示すように、この下部電極12および核14の上に、ゾルゲル法を用いて、PZT膜8を形成する。PZT膜8を形成する前に、下部電極12の上にチタンの核14を形成することにより、このチタンの核14を中心として、PZT膜8が形成される。したがって、PZT膜8の緻密性が向上する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イリジウムを含む下部電極の上に、複合酸化物の結晶性薄膜を生成する方法であって、前記下部電極の一部に、前記結晶性薄膜の成分元素の核、または、この成分元素の酸化物の核を形成する核形成ステップ、前記核を形成した後、前記複合酸化物の結晶性薄膜を形成する結晶性薄膜形成ステップ、を備えたことを特徴とする複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法において、

前記下部電極はイリジウムで構成されていること、を特徴とする複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法において、

前記下部電極は、イリジウムと白金の合金で構成されていること、

を特徴とする複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法において、

前記下部電極は、イリジウム層およびこのイリジウム層の上に形成された白金層を有すること、

を特徴とする複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～請求項 4 のいずれかの複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法において、

前記核形成ステップで形成される核の成分元素は、前記結晶性薄膜を構成する元素のうち、その酸化物が前記複合酸化物より結晶化温度の低い元素であること、

を特徴とする複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～請求項 5 のいずれかの複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法において、

前記核形成ステップで形成される核は、厚みが 1 nm～10 nm であること、

を特徴とする複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法。

【請求項 7】 下部電極の上に、複合酸化物の結晶性薄膜を生成する方法であって、

前記下部電極の一部に、前記結晶性薄膜の成分元素の核、または、この成分元素の酸化物の核を形成する核形成ステップ、

前記核を形成した後、前記複合酸化物の結晶性薄膜を形成する結晶性薄膜形成ステップ、

を備えたことを特徴とする複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は複合酸化物の結晶性薄膜に関するものであり、特にその表面モフォロジーの改善に関する。

## 【0002】

2

【従来の技術】 一般に、強誘電体層を含む半導体素子の電極として白金が用いられている。これは、第 1 に導電率が高い、第 2 に前記強誘電体層形成工程における高温に耐え得る、第 3 に強誘電体膜の配向性が担保できるからである。

【0003】 配向性の担保について簡単に説明する。白金はアモルファス膜の上に形成された場合にも、配向膜となる性質を有している。したがって、アモルファス膜である酸化シリコン膜 4 の上に下部電極を形成し、さらにその上に P Z T 膜 8 に形成しても、この下部電極を白金で構成すれば、P Z T 膜 8 は配向するため、強誘電性が損なわれることがない。

【0004】 ただ、白金をポリシリコン層の上に形成すると、シリサイド化するという問題があった。この問題を解決する為、発明者は、白金以外の電極材料として、イリジウム (Ir) を用いると、前記シリサイド化の問題を解決できることを見出した。

【0005】 図 4 に、白金とイリジウムの物性を比較して掲げる。この表からも明らかなように、イリジウムの抵抗率は、白金と比較して小さく電極材料として問題はない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、数々の実験を繰返した結果、イリジウムを下部電極として用いた場合には、白金と比較して、上に形成される強誘電体膜の緻密性が低いことが判明した。すなわち、均一な強誘電体膜が形成されない。したがって、かかる強誘電体膜を分割して素子を形成した時に、素子同志の特性にばらつきが生ずるおそれがあった。かかる問題は、微細化が進むほど重要な問題となる。

【0007】 この発明は、上記の問題点を解決して、緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、イリジウムを含む下部電極の上に、複合酸化物の結晶性薄膜を生成する方法であって、前記下部電極の一部に、前記結晶性薄膜の成分元素の核、または、この成分元素の酸化物の核を形成する核形成ステップ、前記核を形成した後、前記複合酸化物の結晶性薄膜を形成する結晶性薄膜形成ステップ、を備えたことを特徴とする。

【0009】 請求項 2 の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記下部電極はイリジウムで構成されていることを特徴とする。

【0010】 請求項 3 の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記下部電極は、イリジウムと白金の合金で構成されていることを特徴とする。

【0011】 請求項 4 の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記下部電極は、イリジウム層および

このイリジウム層の上に形成された白金層を有することを特徴とする。

【0012】請求項5の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記核形成ステップで形成される核の成分元素は、前記結晶性薄膜を構成する元素のうち、その酸化物が前記複合酸化物より結晶化温度の低い元素であることを特徴とする。

【0013】請求項6の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記核形成ステップで形成される核は、厚みが1nm～10nmであることを特徴とする。

【0014】請求項7の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、下部電極の上に、複合酸化物の結晶性薄膜を生成する方法であって、前記下部電極の一部に、前記結晶性薄膜の成分元素の核、または、この成分元素の酸化物の核を形成する核形成ステップ、前記核を形成した後、前記複合酸化物の結晶性薄膜を形成する結晶性薄膜形成ステップ、を備えたことを特徴とする。

【0015】

【作用および発明の効果】請求項1の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記核形成ステップにて、前記下部電極の一部に、前記結晶性薄膜の成分元素の核、または、この成分元素の酸化物の核を形成している。前記結晶性薄膜形成ステップにて、この核が中心となって前記複合酸化物の結晶性薄膜が形成される。これにより、緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することができる。

【0016】請求項2の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記下部電極はイリジウムで構成されている。したがって、前記結晶性薄膜形成ステップにて、前記下部電極の表面に酸化イリジウムが形成されても、この核が中心となって前記複合酸化物の結晶性薄膜が形成される。これにより、緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することができる。

【0017】請求項3の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記下部電極は、イリジウムと白金の合金である。したがって、前記結晶性薄膜形成ステップにて、前記下部電極の表面に酸化イリジウムが形成されても、この核が中心となって前記複合酸化物の結晶性薄膜が形成される。これにより、緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することができる。

【0018】請求項4の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記下部電極は、イリジウム層およびこのイリジウム層の上に形成された白金層を有する。したがって、前記結晶性薄膜形成ステップにて、前記下部電極の表面に酸化イリジウムが形成されても、この核が中心となって前記複合酸化物の結晶性薄膜が形成される。これにより、緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することができる。

【0019】請求項5の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記核形成ステップで形成される核の

成分元素は、前記結晶性薄膜を構成する元素のうち、その酸化物が前記複合酸化物より結晶化温度の低い元素である。したがって、前記結晶性薄膜形成ステップの早い段階にて、前記核を中心として、複合酸化物の結晶性薄膜が形成される。これにより、より緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することができる。

【0020】請求項6の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記核形成ステップで形成される核は、厚みが1nm～10nmである。したがって、前記結晶性薄膜の電気特性に悪影響を及ぼすことがなく、かつ緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することができる。

【0021】請求項7の複合酸化物の結晶性薄膜の製造方法においては、前記核形成ステップにて、前記下部電極の一部に、前記結晶性薄膜の成分元素の核、または、この成分元素の酸化物の核を形成している。前記結晶性薄膜形成ステップにて、この核が中心となって前記複合酸化物の結晶性薄膜が形成される。これにより、イリジウムを含む下部電極の上に緻密性の高い複合酸化物の結晶性薄膜を提供することができる。

【0022】

【実施例】図1に、この発明の一実施例による強誘電体層を含む半導体装置の製造工程を示す。ここでは、強誘電体層を含む半導体装置として、強誘電体キャパシタを製造した場合を例として説明する。

【0023】まず、図1Aに示すように、シリコン基板2の表面を熱酸化し、酸化シリコン層4を形成する。ここでは、酸化シリコン層4の厚さを600nmとした。つぎに、図1Bに示すように、イリジウムをターゲットとして用いて、スパッタリングによりイリジウムを、酸化シリコン層4の上に形成し、これを下部電極12とする。ここでは、下部電極12を200nmの厚さに形成した。

【0024】つぎに、図1Cに示すように、下部電極12の上に、チタン(Ti)の核14を複数形成した。本実施例においては、RFマグネトロンスパッタ法により、基板加熱なし、アルゴン圧力[11mTorr]、高周波パワー[300W/4インチφ]、時間[20秒]の条件で生成した。これにより、厚みt=2nmの核14が形成された(図1C参照)。

【0025】つぎに、Sol-Gel(ゾルゲル)法によって、この下部電極12および核14を覆うように、強誘電体膜であるPZT膜8を形成する(図4C)。出発原料として、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{t-OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_2\text{H}_5)_4$ の混合溶液を用いた。この混合溶液を塗布し、スピンコートした後、150℃で乾燥させ、ドライエア雰囲気において400℃で30秒の仮焼成を行った。これを5回繰り返した後、酸素雰囲気中で、700℃以上の熱処理を施した。これにより、PZT膜8は焼結して結晶化し成膜する。このようにして、PZT膜8の膜厚を

250 nmに形成した。なお、ここでは、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ において、 $x$ を0.52とした。

【0026】なお、下部電極とPZT膜8との界面には、PZT膜8の焼成ステップにて、酸化イリジウムが形成される。

【0027】このPZT膜8の上に、スパッタリングによりイリジウムを形成し、上部電極15とする(図2)。ここでは、上部電極15を200 nmの厚さに形成した。このようにして、強誘電体キャパシタが得られる。

【0028】このように、PZT膜8を形成する前に、下部電極12の上にチタンの核14を形成している。チタンは、PZT膜8を構成する元素(Pb、Zr、Ti)のうち、結晶化温度が一番低い。したがって、PZT膜形成ステップの早い段階にて、このチタンの核14を中心として、PZT膜が形成される。これによりPZT膜の緻密性が向上する。

【0029】なお、チタンではなく、PZT膜8を構成する他の元素を核として用いてもよい。さらに、PZT膜8を構成する元素そのものではなく、その酸化物(PbO、ZrO<sub>2</sub>、PbTiO<sub>3</sub>)を核として用いてもよい。

【0030】緻密性の向上について、核14を形成しない場合の、PZT膜8の表面モフォロジ(組織)の模式図を、図3に示す。このように、核14を形成しない場合、PZT膜8の表面モフォロジの緻密性が低い。この理由は明らかではないが、前記混合溶液中に存在する元素のうち、結晶温度の低いチタンが不規則的に核となって、結晶化が進行する為ではないかと発明者は考えた。これに対して、核14を形成した場合、各々の核14を中心として、PZT膜の結晶化が進むので、より、緻密性の高いPZT膜8が得られる。

【0031】なお、本実施例においては、核14の厚み $t=2$  nmとした。これはつぎの様な理由による。各々の核14を中心として、PZT膜が形成される為に、核14の密度が高いほど緻密なPZT膜が形成されると考えられる。一方、核の密度が高すぎると、PZT膜生成後の界面にチタンオキサイドが残存し、PZT膜の電気特性が悪くなるおそれがある。このような理由により、発明者は、核14の厚み $t$ は、密度が高すぎることのない1~10 nmが望ましく、さらに望ましくは、1~3 nmで、最も望ましいのが、2 nmであると考えた。

【0032】なお、本実施例においては、RFマグネトロンスパッタ法により、核14を形成したが、どのような方法でもよく、例えば、CVD法、ゾルゲル法、蒸着法等を用いてもよい。なお、ゾルゲル法の場合は、濃度を低く調整することにより、所望の厚みの核を形成することができる。

【0033】なお、下部電極12はイリジウムに限定されず、イリジウムを含む物質であればどのようなものでもよく、イリジウム単体であってもよい。また、白金と

イリジウムとの合金で形成してもよい。さらに、下部電極12を複数層で構成し、そのいずれかにイリジウム層または酸化イリジウム層を設けるようにしてもよい。例えば、下部層をイリジウム層、上部層を白金層としてよい。さらに、その中間に、他の金属層を含むようにしてもよい。

【0034】本実施例においては、PZT膜8の焼成ステップにて、酸化イリジウム層が形成されている。しかしながら、酸化イリジウム層を有するように下部電極を形成してもよい。すなわち、下部電極に酸化イリジウムを含むことによりバリア効果が働くので、酸化イリジウム層については、後工程で生成されたか、当初から生成されたかにかかわらず、PZT膜8からの酸素の抜け出しを防止することができる。

【0035】なお、PZT膜8を常温にて生成することも考えられる。この場合、イリジウムが酸化されない場合もある。このような場合、下部電極には酸化イリジウム層は形成されない。

【0036】なお、一般に、イリジウムと酸化シリコンとの密着性はあまりよくない。このため、部分的に合金層をはがれ、強誘電特性を劣化させるおそれがある。このように、イリジウムを用いる場合は、下部電極12と酸化シリコン層4との間に、両者の接合性を改善する接合層を設ける様にすればよい。接合層としては、どのようなものでもあってもよく、チタン層、白金層(例えば、5 nm)を用いればよい。

【0037】なお、本実施例においては、複合酸化物の結晶性薄膜として、強誘電体であるPZTを用いたが、他の強誘電体、例えば、 $\text{PbTiO}_3$ 、チタン酸バリウム、チタン酸ビスマス、PLZT等の強誘電性を示す物質を用いてもよい。

【0038】また、上記実施例においては、複合酸化物の結晶性薄膜に強誘電体膜を採用した場合について、説明した。しかし、これに限定されず、複合酸化物の結晶性薄膜であればどのようなものにも適用でき、例えば、ペロブスカイト構造を有する高誘電体薄膜( $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 等)を採用してもよい。高誘電薄膜に用いた場合も、緻密性が向上することにより、比誘電率が高くなる。

【0039】上記実施例においては、イリジウム層の上に強誘電体膜を形成する場合について説明したが、イリジウムに限定されず、例えば、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)等の他の貴金属を用いてもよい。また、これらの酸化物を採用してもよい。

【0040】さらに、本発明は、下部電極を白金で形成した場合にも、同様に、緻密な膜を形成することができる。

【0041】なお、上記実施例では、強誘電体層を含む半導体装置として強誘電体キャパシタを例として説明し

10

20

30

40

50

たが、導電体層の上に強誘電体層が形成されている半導体装置であれば、強誘電体メモリ等、どのようなものであってもよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の一実施例による強誘電体キャパシタの製造工程を示す図である。

【図 2】 強誘電体キャパシタの要部断面図である。

【図 3】 核 1 4 を形成しない場合の、表面モフォロジを

示す図である。

【図 4】 白金とイリジウムの物性比較を示す図である。

【符号の説明】

2・・・シリコン基板

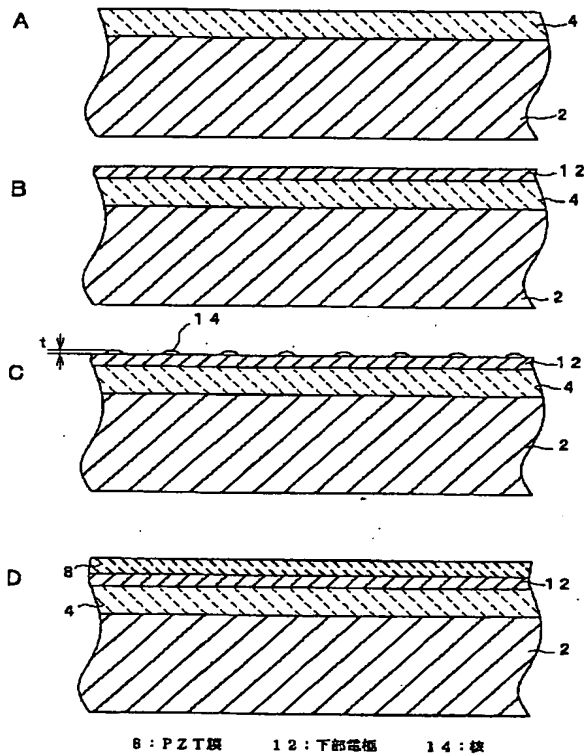
4・・・酸化シリコン層

8・・・PZT膜

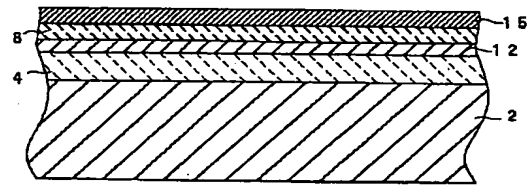
12・・・下部電極

15・・・上部電極

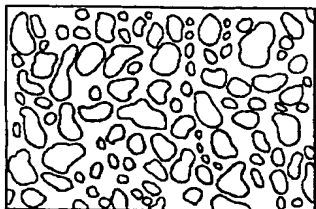
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

	P t	I r
原子量	1958.08	192.22
色、結晶構造	重白金属、面心立方格子	重白金属、面心立方格子
格子定数(A)	3.923	3.839
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	21.46	22.42
融点(C°)	1700 (5% I r = 1777, 10% I r = 1899)	2410
沸点(C°)	3800	4100
気体に対する 反応性	O <sub>2</sub> : 不、C I <sub>2</sub> (>250 C°): P t C I <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (高温): P t F <sub>4</sub> H <sub>2</sub> : 微粉吸収	空気(<800): 不、 (>800) I r O <sub>2</sub> C I <sub>2</sub> (加熱): 塩化物 F <sub>2</sub> (加熱): フッ化物
液体に対する 反応性	無機酸: 不、王水: 溶、 KCN水、熱濃硫酸: 徐々に溶 融解アルカリ: 徐々に溶	水、無機酸、王水: 不、 溶解KOH+KNO <sub>3</sub> : 溶
線膨張率 (10 <sup>-4</sup> /K)	0.0899(0~100) 0.0994(0~900)	0.0658(0~100)
熱伝導率 (W/m·K)	71.4 (300K)	147 (300K)
仕事関数 (eV)	5.84(100) 5.93(111)	5.42(110) 5.76(111)
抵抗率 (10 <sup>-6</sup> Ωcm)	10.6	5.3
酸化物の抵抗率 (10 <sup>-6</sup> Ωcm)	P t O <sub>2</sub> (斜方晶) 600	I r O <sub>2</sub> (正方晶) 49

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/316

27/04

21/822

27/10

21/8247

29/788

29/792

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 27/10

27/04

29/78

41/22

技術表示箇所

4 5 1

C

3 7 1

A

